

# OZONASI FOTOKATALITIK UNTUK PENGOLAHAN AIR DAN AIR LIMBAH

Vincentius Ferry

## Abstrak

*Meningkatnya populasi di dunia menyebabkan peningkatan permintaan akan air bersih. Peneliti sekarang sedang fokus pada pengolahan air limbah untuk di daur ulang sehingga dapat memenuhi kebutuhan air bersih. Teknologi yang dikembangkan diharapkan agar efisien, murah, dan ramah lingkungan. Salah satu metodenya adalah ozonasi fotokatalitik. Metode ini menggabungkan dua teknologi yaitu fotokatalisis dan ozonasi. Pada makalah ini akan dipaparkan mengenai mekanisme, kinetika, dan faktor ekonomi ozonasi fotokatalitik untuk menentukan efek sinergisitas yang dihasilkan dengan mengaplikasikan metode oksidasi ini pada degradasi, mineralisasi, dan detoksifikasi berbagai jenis polutan dalam media cair. Akan dijelaskan pula mengenai teknologi baru ozonasi fotokatalitik yaitu plasma-induced ozonasi fotokatalitik.*

**Kata kunci:** ozonasi fotokatalitik, air limbah, ozon, polutan

## 1. Pendahuluan

Pengolahan air dan air limbah merupakan salah satu masalah besar yang dihadapi dunia saat ini. Meningkatnya populasi manusia dan semakin banyaknya industri di dunia menyebabkan permintaan air tawar semakin meningkat sehingga saat ini peneliti berfokus pada pengembangan teknologi yang efisien, murah dan ramah lingkungan.

Sejak awal 1980an, sudah banyak orang menaruh minat dalam pengolahan air dan air limbah. Pada umumnya, teknologi koagulasi-flokulasi, sedimentasi, filtrasi (media filter, filtrasi berbasis membran), adsorpsi, pertukaran ion (konvensional dan berbasis membran), dan oksidasi adalah teknologi yang umum digunakan. Namun beberapa tahun belakangan ini, pengembangan, perluasan, dan kemajuan dari pendekatan, ide-ide, dan desain baru untuk mengatasi masalah atau memperbaiki metode baru dalam sektor ini mulai mengalami peningkatan. Saat ini, banyak studi yang berfokus pada peningkatan efisiensi teknologi maupun mengurangi biaya dan kerugian-kerugian lainnya dengan menggabungkan teknologi-teknologi ini dengan metode yang murah, ramah lingkungan, dan berkelanjutan. Menurut Chokshi dan Ruparelia serta Mehrjouei dkk, salah satu contoh pengembangan yang dilakukan adalah advanced oxidation process (AOP).

AOP didasarkan pada pembentukan radikal bebas yang sangat reaktif dengan menggunakan zat kimia atau sumber energi lainnya dan dalam kondisi yang sesuai sehingga zat-zat yang tak diinginkan terpisah dan diubah menjadi karbon dioksida, air, dan mineral garam.

Berbeda dengan aplikasi teknologi dekontaminasi seperti adsorpsi, koagulasi, flokulasi, sedimentasi, *bio-filtration*, dan *gas stripping*, yang sering memindahkan pengotor/polutan dari air ke media lain, pemanfaatan AOP ini mengarah pada dekomposisi dan mineralisasi zat pengotor dalam air dengan cara pembentukan reagen oksidasi aktif secara *in situ* seperti radikal hidroksil ( $\text{OH}\cdot$ ), superoksida ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), dan ozon ( $\text{O}_3^{\cdot-}$ ). Spesi ini akan

menyerang polutan dalam air dan mengoksidasinya menjadi zat yang tidak berbahaya.

Ozonasi merupakan salah satu teknologi pengolahan air dengan memasukkan ozon ke dalam air. Ozon merupakan gas yang terdiri dari tiga atom oksigen yang merupakan salah satu oksidator kuat. Terdapat dua cara agar ozon dapat bereaksi dengan materi organik yaitu reaksi molekuler ozon secara langsung dan jalur tidak langsung yang mengarahkan menuju dekomposisi dan formasi/pembentukan radikal hidroksi ( $\text{OH}\cdot$ ). Ozonasi campuran organik biasanya menghasilkan aldehid dan asam karboksil yang bereaksi sangat lambat dengan ozon. Hal ini membuat mineralisasi campuran organik menjadi batas proses ozonasi. Untuk membuat proses ini cepat, proses radikal perlu diimplementasikan. Reaksi radikal dengan material berlangsung cepat dan tidak selektif.

Fotokatalitik merupakan teknologi dengan menggunakan cahaya untuk mengaktifkan fotokatalis, yang meningkatkan laju reaksi. Fotokatalisis ini memiliki banyak keuntungan dalam penanggulangan air limbah meskipun pada aplikasi skala besar, tetap agak mahal karena biaya untuk foton dan laju reaksi yang lambat.

Ozonasi fotokatalitik merupakan penggabungan dari teknologi ozonasi dan fotokatalisis. Modifikasi teknologi ini menggunakan semikonduktor yang teraktivasi dengan cahaya (fotokatalis) yang dicampur dengan ozon yang menghasilkan efek sinergis, diperkirakan akan menjadi teknik yang menjanjikan untuk dekomposisi mikroorganisme tahan api dan senyawa organik dalam air. Keuntungan utama dari ozonasi fotokatalitik ini adalah pengintegrasian proses pembentukan  $\text{OH}\cdot$  yang paling banyak dengan menggunakan oksidator kuat seperti ozon dibanding oksigen. Ozonasi fotokatalitik ini biasa digunakan pada zat organik yang kurang terdegradasi dengan baik seperti senyawa farmasi, surfaktan, deterjen, pewarna, pestisida dan herbisida organik, dan lain-lain. Pada Tabel 1 dapat dilihat komponen-komponen yang terdegradasi oleh ozonasi fotokatalitik.

Makalah ini dibuat untuk menjelaskan keuntungan teknologi ozonasi fotokatalitik sebagai proses oksidasi

lanjutan untuk air dan air limbah. Makalah ini diharapkan dapat memberikan ide baru yang lebih efektif untuk pengolahan air dan air limbah. Pada makalah ini akan

## 2. Mekanisme ozonasi fotokatalitik

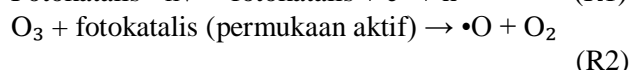
Kehadiran fotokatalis (dengan tambahan ozon) pada media oksidasi dan adsorpsi ozon dan polutan dipermukaannya dapat menyebabkan perubahan mekanisme oksidasi yang mengindikasikan bahwa ozonasi fotokatalitik merupakan proses yang berbeda dari oksidasi tanpa fotokatalis.

Mekanisme reaksi dimulai dengan mengeksitasi permukaan fotokatalis dengan radiasi UV-Vis yang memberikan pita energi yang lebar untuk menghasilkan *electron hole pairs* (EHP) yang ditunjukkan pada reaksi R1. Pada saat yang sama, molekul ozon dapat mengadsorpsi permukaan fotokatalis via tiga cara yang berbeda, yaitu adsorpsi secara fisik, pembentukan ikatan hidrogen lemah dengan permukaan kelompok hidroksil, dan molekuler atau adsorpsi disosiatif menjadi asam lewis. Setiap interaksi menghasilkan produksi radikal oksigen aktif yang dapat dilihat pada reaksi R2. Radikal oksigen aktif ini bereaksi dengan molekul air untuk menghasilkan radikal hidroksil (reaksi R10) yang memegang peran penting dalam proses ozonasi fotokatalitik.

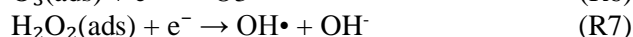
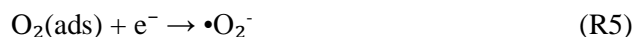
Dengan memberi panjang gelombang lebih rendah dari 300nm, ozon dan hidrogen peroksida juga akan mengabsorb gelombang ini, menghasilkan reagen oksidator aktif (R3-R4). Molekul hidrogen peroksida terbentuk sebagai intermediet pada reaksi berantai dekomposisi ozon (R14-R16). Beberapa peneliti menjelaskan kemungkinan pembentukan hidrogen peroksida dari reaksi langsung ozon dengan senyawa aromatic, asam karboksil tak jenuh dan methanol, secara berurutan. Electron yang terbentuk dengan energi cahaya pada permukaan fotokatalis R1 bereaksi dengan oksigen teradsorpsi dan molekul ozon sebagai penerima electron (R5-R6) dan reaksi ini penting untuk mengurangi penggabungan ulang EHP. Penggabungan ulang pada permukaan fotokatalis ini dapat memberikan dampak negative pada reaksi oksidasi dan reduksi dan akan memberikan efek berkurangnya performa proses ini. Afinitas elektron ozon (ca. 2.1 eV) lebih tinggi dari oksigen (ca. 0.44 eV) yang dapat mendukung reaksi fotokatalitik dengan kehadiran ozon (ozonasi fotokatalitik) lebih positif daripada dengan kehadiran oksigen (fotokatalitik biasa). Pada reaksi R7, radikal hidroksi juga terbentuk karena reaksi antara hidrogen peroksida dengan electron terfotoeksitasi pada permukaan fotokatalis. Pada reaksi R8, *photo generated hole* langsung menyerang polutan pada permukaan katalis atau bereaksi dengan molekul air pada reaksi R9 yang mengoksidasi molekul polutan. Spesi oksidatif lain seperti radikal oksigen ( $\bullet\text{O}$ ), superoksida, dan radikal anion ozonida ( $\bullet\text{O}_2^-$  dan  $\bullet\text{O}_3^-$ ) dianggap akan terbentuk sebagai intermediet

dijelaskan mengenai mekanisme reaksi, kinetika reaksi, efek sinergis, aspek ekonomi, pengurangan toksisitas, dan aplikasi fotokatalitik dan pengaruh perubahan variabel.

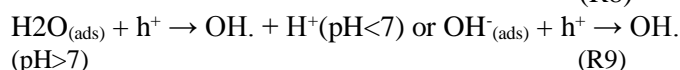
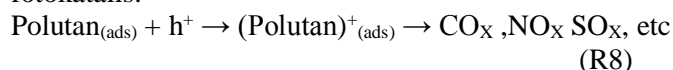
yang reaktif dan dapat mengoksidasi kontaminan secara langsung atau membaur untuk menghasilkan radikan hidroksi via reaksi rantai R10-R20. Pengotor seperti fenol, amina, dan senyawa humik diasumsikan sebagai inisiator dekomposisi ozon menjadi radikal anion ozonida kemudian radikal hidroksi yang mengakibatkan percepatan degradasi polutan dalam air (R21). Radikal hidroksi yang terbentuk pada penjelasan diatas menyerang molekul polutan dan mendekomposisi polutan tersebut menjadi senyawa tidak berbahaya (R22). Tiga mekanisme yang mungkin yang diasumsikan untuk dekomposisi polutan dengan radikal hidroksi yaitu transfer elektron, penambahan radikal, dan pemisahan hidrogen. Reaksi mula-mula dengan kehadiran fotokatalis, ozon, dan pencahayaan:



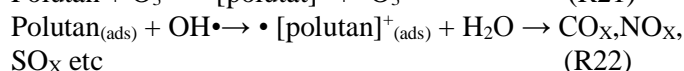
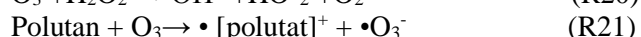
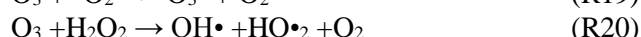
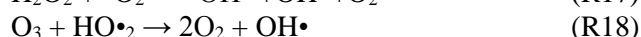
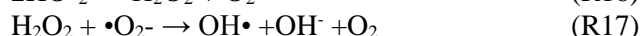
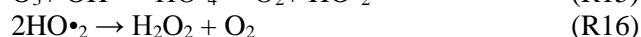
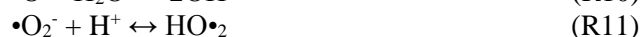
Reaksi *photogenerated electrons* pada permukaan fotokatalis:

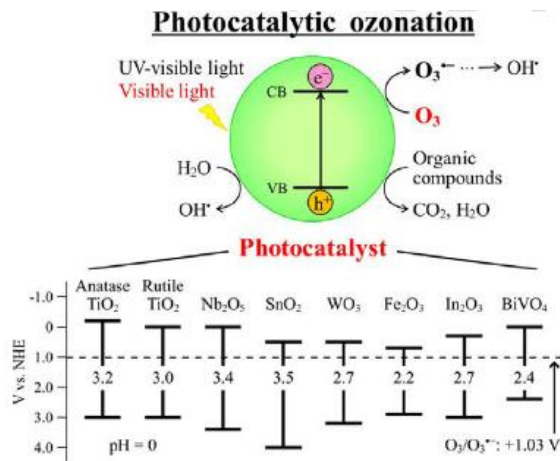


Reaksi *photogenerated holes* pada permukaan fotokatalis:



Reaksi berantai pada media oksidasi:





Gambar 1. Mekanisme ozonasi fotokatalitik (Mano dkk, 2015)

### 3. Kinetika ozonasi fotokatalitik

Dari bagian sebelumnya, banyak peristiwa yang parallel maupun sebagian yang ikut serta dalam proses ozonasi fotokatalitik. Pertama, molekul gas ozon mengalami absorbsi dan larut dalam air, dan tambahan untuk molekul kontaminan dalam air, diasumsikan berdifusi pada permukaan fotokatalis dengan *hypothetical diffusion layer*. Adsorpsi ozon, air, dan polutan pada permukaan *photoactivated* pada fotokatalis dan bereaksi dengan *photogenerated hole-electron pairs* untuk membentuk radikal OH. Radikal OH mengoksidasi polutan teradsorpsi dan produk oksidasi meninggalkan permukaan fotokatalis dengan pindah dari lapisan difusi.

### 4. Sinergisitas ozonasi fotokatalisis

Gabungan dua sistem oksidasi, ozonasi dan fotokatalitik untuk pengolahan air dan air limbah dalam kondisi optimum dilaporkan meningkatkan efisiensi oksidasi dibandingkan dengan penjumlahan efisiensi oksidasi kedua sistem oksidasi ini secara terpisah. Banyak

studi telah berdiskusi tentang efek sinergisitas ozonasi fotokatalitik pada degradasi dan pemisahan zat berbeda dari larutan dan efeknya dilaporkan dalam efisiensi degradasi atau mineralisasi atau laju oksidasi polutan yang dapat dilihat pada tabel 2.

### 5. Aspek ekonomi ozonasi fotokatalitik

Walaupun ozonasi fotokatalitik ini memberikan efisiensi yang baik pada dekomposisi polutan dalam air, aspek ekonominya juga harus dipertimbangkan. Membandingkan fotokatalisis dengan oksigen yang mengonsumsi listrik untuk sumber UV irradiasi dengan ozonasi fotokatalitik yang memerlukan energi listrik untuk membentuk ozon, sistem ozonasi fotokatalitik terlihat lebih mahal daripada fotokatalisis biasa dan mungkin kurang ekonomis untuk penggunaan. Akan tetapi, untuk memberikan penilaian ekonomi yang lebih baik untuk teknologi oksidasi untuk pengolahan air ini dapat ditentukan dengan mengevaluasi konsumsi energi spesifik untuk masing-masing sistem oksidasi, dimana energi yang dikonsumsi selama proses oksidasi dibagi dengan banyaknya material yang terdekomposisi.

Menurut Mehrjouei et al [7], kombinasi TiO<sub>2</sub>, UVA, dan O<sub>3</sub> memberikan *cost-effectiveness* tertinggi diantara penilaian metode oksidasi berkaitan dengan penggunaan energi listrik. Dalam hal dekomposisi asam oksalat, ozonasi katalitik (TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/gelap) dan oksidasi fotokatalitik (TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UVA) 2 dan 9 kali lebih mahal dibandingkan dengan ozonasi fotokatalitik (TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UVA), sedangkan untuk degradasi asam dikloroasetat, ozonasi katalitik and oksidasi fotokatalitik 2 dan 15 kali lebih mahal dari ozonasi fotokatalitik. Gilbert [8] membandingkan 4 teknologi oksidasi untuk degradasi 4 polutan organik berbeda dan mendapatkan hasil bahwa ozonasi biasa memberikan konsumsi energi terkecil per jumlah dekomposisi material.

Tabel 1. Efek sinergisitas ozonasi fotokatalis untuk pengolahan air dan air limbah dengan berbagai polutan (Mehrjouei dkk, 2015)

Model pollutant or wastewater	Irradiation source	pH	Oxidation constants/degradation rates/removal or mineralisation efficiencies		
			Photocatalytic ozonation	Sum of photocatalysis and ozonation	Synergy
2-Chlorophenol	Sunlight	6.8	4.7 ppm L/kJ	0.71 ppm L/kJ	6.6 times
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	UVC	4.3	1.93 h <sup>-1</sup>	1.28 h <sup>-1</sup>	1.5 times
4-Chloronitrobenzene	Visible	6.5	0.079 min <sup>-1</sup>	0.051 min <sup>-1</sup>	1.5 times
4-Chlorophenol	UVC	Not available	70%	20%	3.5 times
Butyl naphthalenesulfonate	Sunlight	5.6	100%	29%	3.4 times
Cyanide ion	UVA	11.3	0.115 µM/s m <sup>2</sup>	0.084 µM/s m <sup>2</sup>	1.4 times
Formic acid	UVA	3.8	0.209 mg/L min	0.159 mg/L min	1.3 times
Gallic acid	Vis-UVA	3.5	100%	86%	1.2 times
Methanol	UVA	3	29.1 µM/min	18.9 µM/min	1.5 times
Methylene blue	UVC	Not available	Not available	Not available	2.3 times
Monochloroacetic acid	UVC	3.4	33 × 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	4.4 × 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	7.5 times
Oxalic acid	UVA	3	141 µM/min	34 µM/min	4.1 times
Pharmaceutical wastewater	UVA	4	80%	60%	1.3 times
Phenol	UVC	Not available	52%	25%	2.1 times
p-Nitrophenol	Vis-UVA	4.7	0.0321 min <sup>-1</sup>	0.0067 min <sup>-1</sup>	4.8 times
Reused water	UVA	5.7	25.2%	18.3%	1.4 times
Winery wastewater	UVC	3	83%	52%	1.6 times

Berdasarkan contoh diatas, terdapat banyak parameter seperti sifat polutan, konsentrasi ozon dan polutan, variabel percobaan, dan lain-lain yang memberikan pengaruh pada penilaian ini sehingga tidak dapat digeneralisasi bahwa ozonasi fotokatalitik lebih ekonomis ataupun lebih mahal.

## **6. Pengurangan toksisitas dengan ozonasi fotokatalitik**

Sebagai tambahan pada degradasi dan mineralisasi berbagai kontaminan dalam air dengan ozonasi fotokatalitik, proses ini juga bisa digunakan untuk mengurangi toksisitas kontaminan dalam air dan air limbah. Efek detoksifikasi dan desinfeksi dari ozonasi fotokatalitik telah dinilai oleh beberapa kelompok penelitian menggunakan berbagai standar. Arana dkk menggunakan metode *total coli-form determination* dan melaporkan terjadi desinfeksi bakteri secara keseluruhan dari air limbah dengan menggabungkan sinar matahari,  $\text{TiO}_2$  dan ozon, sementara secara terpisah, ozonasi dan irradiasi  $\text{TiO}_2$  tidak mencegah pertumbuhan bakteri setelah penanganan.

Giri et al. [10] melakukan detoksifikasi larutan asam 2,4-diklorofenoksiasetik dan melaporkan bahwa efisiensi deklorinasi ozonasi fotokatalitik lebih baik 3 kali dibandingkan fotokatalisis dengan oksigen, sementara efek sinergisitas dapat lebih jelas diamati dengan memberikan sedikit konsentrasi ozon [11]. Santiago-Morales et al. [12] menjelaskan saat ozonasi fotokatalitik pada air limbah yang mengandung galaksolida dan tonalida (sebagai polutan) memberikan hasil efisiensi oksidasi yang paling baik dibandingkan semua sistem yang diteliti. Efek detoksifikasi ada metode oksidasi ini rendah. Pada kasus ini, pengukuran toksisitas awalnya menunjukkan sedikit penurunan (10 menit pertama) dan kemudian meningkat karena pembentukan dan akumulasi produk transformasi beracun pada air limbah.

## **7. Aplikasi fotokatalis pada reaktor ozonisasi fotokatalitik**

Dalam ozonasi fotokatalitik, fotokatalis digunakan dalam dua cara, yaitu mencampurkan partikel fotokatalis dengan air terpolusi dan dengan meletakkan partikel fotokatalis pada penyangga berbahan inert.

Nampak bahwa sifat perpindahan massa sistem oksidasi menggunakan partikel fotokatalis tersuspensi dibandingkan dengan partikel yang diam, dapat menghasilkan peningkatan efisiensi degradasi untuk suspensi. Oyama dkk melaporkan bahwa terjadi penurunan 50% pada mineralisasi dan deklorinasi dengan ozonasi fotokatalitik 2-klorofenol menggunakan partikel  $\text{TiO}_2$  diam dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2$  tersuspensi untuk kondisi eksperimen yang sama. Meskipun upaya untuk

memfasilitasi aplikasi lumpur fotokatalis, filtrasi dan daur ulang fotokatalis dari air limbah yang sudah diolah dalam suspensi mahal sehingga penggunaannya terbatas pada skala lab saja. Masalah ini diatasi dengan membuat fotokatalis diam dalam substrat yang stabil.

Berbagai desain untuk fotokatalis diam yang digunakan untuk ozonasi fotokatalitik telah dilakukan. Černigoj dkk melaporkan endapan film  $\text{TiO}_2$  pada *SiO<sub>2</sub>-precoated soda-lime glass slides by sol-gel process* dan aplikasi dari kaca geser ini mengikat secara radial dalam keranjang berputar yang dapat berputar dengan berbas disekitar sumbunya untuk meningkatkan sifat perpindahan massa sistem oksidasi. Zou dan Zhu memanfaatkan pellet  $\text{TiO}_2$  dalam reaktor aliran untuk meningkatkan luas permukaan kontak dengan air limbah. Untuk tujuan yang sama Hur dkk menggunakan  $\text{TiO}_2$  diam dengan bola alumina dan meletakkannya dalam 4 tabung reaksi di dalam fotoreaktor pertaian. Namun salah satu desain yang paling efektif adalah fotokatalis diam dalam permukaan pelat yang digunakan dalam reaktor *falling film* multifasa. Pada desain ini, air atau air limbah (cair) mengalir melewati partikel  $\text{TiO}_2$  (padat) berdekatan dengan aliran molekul oksigen/ozon (gas) dalam kondisi yang dikontrol dengan ketat. Kondisi ini memberi volume air limbah yang besar ke fotokatalis aktif yang meningkatkan perpindahan massa sistem oksidasi, yang merupakan keuntungan terbesar dari *falling film reactor*. Desain reaktor ini juga meningkatkan waktu kontak antara ozon dengan air limbah dengan tambahan kemungkinan penggunaan ulang ozon yang meningkatkan efisiensi konsumsi ozon dan mengurangi biaya pembuatan ozon.

## **8. Faktor - faktor yang mempengaruhi ozonasi fotokatalitik**

Menurut Mehrjouei, faktor – faktor yang berpengaruh pada ozonasi fotokatalitik adalah sebagai berikut.

### **8.1 Konsentrasi polutan dalam air**

Konsentrasi polutan dalam air merupakan salah satu faktor yang sangat mempengaruhi efisiensi oksidasi dan kesinergisan proses ozonasi fotokatalitik. Berdasarkan Rey, pada konsentrasi polutan yang tinggi, kesinergisan ozonasi fotokatalitik pada mineralisasi metoprolol akan membaik. Kenaikan konsentrasi polutan dalam air akan meningkatkan laju oksidasi proses ozonasi fotokatalitik ini yang disebabkan meningkatnya ketersediaan polutan untuk reaksi oksidatif dengan spesi oksidasi yang aktif, antara teradsorpsi pada fotokatalis atau dalam larutan. Sebagai contoh, pada degradasi zat aditif oksigenasi bahan bakar dalam air dengan ozonasi fotokatalitik, memperlihatkan bahwa pada kenaikan 10 kali lipat pada konsentrasi awal metil t-butyl eter (MTBE), etil t-butyl eter (ETBE) dan t-amil etil eter (TAEE) pada larutan *aqueous* meningkatkan laju degradasi sebanyak 14; 7,5; dan 6,5 kali secara berturut-turut. Perbedaan yang terjadi adalah

karena perbedaan kemampuan adsorpsi dan laju reaksi zat aditif bahan bakar dengan ozon dan radikal OH.

Namun Yildirim melaporkan terjadinya efek yang berkebalikan yaitu terjadinya pengurangan pada konstanta laju penghilangan warna dan kenaikan pada waktu paruh *reactive red* 194 diamati dengan penambahan konsentrasi awal polutan dalam sistem ozonasi fotokatalitik.

## 8.2 Pengaruh pH

pH dapat mempengaruhi performa proses ozonasi fotokatalitik dalam tiga cara. Pertama, menaikkan pH akan menggeser permukaan reaksi oksidasi menjadi media alkali yang memiliki anion hidroksida dengan kadar tinggi yang akan bereaksi dengan lebih efisien dengan lubang fotoeksitasi pada permukaan fotokatalis, mempercepat pembentukan radikal OH (R9).

Kedua, variasi pH dapat mengubah efek tarikan elektrotatis antara permukaan bermuatan fotokatalis dan molekul polutan. Hal ini dapat mempengaruhi level adsorpsi kontaminan pada permukaan fotokatalis dan antarmuka transfer elektron.

Ketiga, pH larutan menentukan kestabilan molekul ozon terlarut dalam air dan mengindikasikan terjadinya proses ozonasi. Nilai kritik pH ditentukan untuk setiap zat kimia dalam fasa cair yang diharapkan akan bervariasi untuk larutan yang berbeda. Saat nilai pH dibawah nilai kritik

pH, reaksi oksidasi berkembang dalam molekul ozon. Saat nilai pH berada diatas nilai kritiknya, anion hidroksida (OH<sup>-</sup>) bereaksi sebagai inisiatol untuk mempercepat dekomposisi ozon menghasilkan radikal hidroksida dengan cepat.

## 8.3 Pengaruh konsentrasi ozon

Molekul ozon harus larut dalam larutan kemudian berdifusi lalu teradsorpsi ke permukaan fotokatalis untuk melanjutkan proses oksidasi. Hal ini dilakukan untuk menaikkan keefektifan degradasi molekul polutan menggunakan ozonasi fotokatalitik. Oleh karena itu, variasi konsentrasi ozon dari media oksidasi dapat mempengaruhi aspek-aspek pada ozonasi fotokatalitik secara signifikan. Contohnya, ozonasi fotokatalitik dari anion oksalat pada larutan alkali menunjukkan kenaikan nilai konstanta adsorpsi untuk anion oksalat saat konsentrasi ozon dalam fasa cair meningkat. Hal ini dikaitkan pada stabilisasi pada *photogenerated positive holes* pada permukaan fotokatalis sebagai hasil reaksi antara *photogenerated electrons* dan molekul ozon teradsorpsi yang terarah pada peningkatan adsorpsi anion oksalat pada permukaan bermuatan positif fotokatalis.

Berdasarkan literatur, terjadi kenaikan pada laju oksidasi dan/atau mineralisasi polutan air yang berbeda dengan ozonasi fotokatalitik dengan konsentrasi ozon dinaikkan.

## 8.4 Pengaruh temperatur

Temperatur air dapat memberi pengaruh pada ozonasi fotokatalitik yaitu mendorong atau menghalangi oksidasi. Pengaruh temperatur pada efisiensi degradasi untuk setiap rancangan oksidasi adalah konsekuensi dari banyak fungsi *co-current* dan/atau *conter-current*. Contohnya, menaikkan temperatur akan mengarah pada laju yang lebih tinggi untuk reaksi kimia yang melibatkan oksidasi heterogen dan sebagainya, akan menurunkan ketebalan lapisan difusi sekitar fotokatalis yang memberikan kondisi perpindahan massa yang lebih baik. Akan tetapi, peningkatan temperatur mengurangi waktu paruh dan kelarutan ozon dalam larutan dan pengurangan konsentrasi ozon akan memberi dampak negatif pada *output* dari ozonasi fotokatalitik. Berdasarkan isoterm adsorpsi Langmuir, temperatur yang meningkat pada tekanan/konsentrasi tetap, laju adsorpsi polutan pada permukaan katalis akan berkurang dan jumlah teradsorpsi meningkat dengan lambat yang berarah pada terjadinya pengurangan pada degradasi kontaminan teradsorpsi.

Berdasarkan percobaan yang diamati Mehrjouei [26], dengan kenaikan temperatur dari 10°C menjadi 55°C meningkatkan laju pembersihan asam oksalat dari air, sedangkan pada temperatur diatas 70°C terjadi efek yang berkebalikan, laju degradasi yang teramati menurun dibandingkan pada suhu 55°C. efek serupa juga diamati oleh Giri yaitu konstanta laju degradasi untuk larutan asam 2,4-diklorofenoksiasetat pada 10, 20, dan 30 °C adalah 2,65; 3,35; dan 2,25 h<sup>-1</sup> berturut-turut.

## 9. Plasma-induced ozonisasi fotokatalitik

Salah satu pendekatan baru untuk ozonasi fotokatalitik adalah pembentukan *electrical discharge plasma* dengan kehadiran fotokatalis. Dalam teknologi ini, arus bertegangan tinggi dihasilkan dalam media *aqueous* untuk menghasilkan beragam efek fisiko-kimia yang mengarahkan pada pembentukan spesi pengoksidasi reaktif disana. Keuntungan paling penting dari aplikasi plasma pada pengolahan air dan air limbah ini adalah produksi serempak sinar UV/Vis dan reagen yang reaktif seperti ozon, hidrogen peroksida, dan radikal hidroksi pada media oksidasi sebagai tambahan untuk efek fisika lain seperti medan listrik tinggi, pirolisis, dan degradasi *ultrasonic*. Pembentukan plasma dekat partikel fotokatalis mengaktifkan permukaan dan mengarahkan pada formasi sistem ozonasi fotokatalitik dengan efek sinergisitas untuk degradasi polutan dalam air. Penggunaan sistem oksidasi ini mengeliminasi kebutuhan untuk sumber iradiasi eksternal dan penghasil ozon, meskipun melaksanakan pengeluaran listrik di udara atau atmosfer nitrogen menghasilkan emisi sinar UV dalam pita UVA dan intensitas iradiasinya lebih rendah dari lampu UV. Zhang menunjukkan kombinasi pelepasan plasma dan TiO<sub>2</sub> menyukai formasi hidrogen peroksida dibanding formasi ozon, namun konsentrasi ozon 0,02-0,05 mg/L dihasilkan

dalam larutan selama *plasma-induced oxidation* dengan  $\text{TiO}_2$ . Ozon konsentrasi rendah ini dapat bereaksi dengan elektron fotoinduksi dan mengurangi laju kombinasi ulang dari *hole-electrons* pada permukaan  $\text{TiO}_2$  dan menaikkan efisiensi oksidasi. Hasil yang sama juga ditunjukkan oleh Lukes pada degradasi fenol dengan gabungan oksidasi *plasma-induced* dengan  $\text{TiO}_2$ .

## 10. Kesimpulan

Ozonasi fotokatalitik merupakan teknologi baru yang merupakan penggabungan dari ozonasi dan fotokatalisis. Saat ini teknologi ini masih dalam skala lab dan untuk mengubahnya menjadi komersil untuk digunakan, perlu perhatian khusus terutama dari segi ekonominya.

Teknologi ini merupakan alternatif yang baik untuk metode pengolahan secara oksidasi karena ozonasi fotokatalitik memberikan laju mineralisasi yang tinggi untuk hampir segala jenis polutan. Perlu adanya studi lebih lanjut untuk mendapatkan kondisi optimum untuk ozonasi fotokatalitik ini.

Tabel 2 Ringkasan komponen yang terdegradasi oleh ozonasi fotokatalitik

Tipe efluen	Katalis	Sumber cahaya	Hasil	Ref.
Larutan <i>Reactive Red 198</i> dan <i>Reactive Red 120 dye</i>	Nanopartikel <i>copper ferrite</i>	Lampu UV-C, 9 W, Philips	Ozonasi fotokatalitik dengan nanopartikel <i>copper ferrite</i> memiliki efisiensi degradasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan fotoozonasi dengan efek katalis nanopartikel <i>copper ferrite</i> .	Mahmoodi (2011)
Asam oksalat	$\text{TiO}_2$ , $\text{WO}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{BiVO}_4$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .	lampu 300 W Xe	Kemajuan semikonduktor oksida logam pada ozonasi fotokatalitik memiliki urutan : $\text{TiO}_2 > \text{WO}_3 > \text{In}_2\text{O}_3 > \text{BiVO}_4 > \text{SnO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ . $\text{WO}_3$ memberikan performa terbaik untuk sistem ozonasi fotokatalitik pada irradiasi cahaya tampak.	Mano dkk, 2015
Larutan fenol	$\text{WO}_3$	lampu 300 W Xe	Diharapkan bahwa pengolahan air fotokatalitik pada fotokatalis yang responsive terhadap cahaya tampak yang digabungkan dengan ozonasi dapat memanfaatkan cahaya matahari secara efektif termasuk cahaya inframerah sebagai sumber panas untuk menghangatkan pada proses pengolahan air, sebagai tambahan untuk cahaya tampak UV sebagai sumber energi untuk fotokatalisis.	Mano dkk, 2011
Tert-butil alkohol (TBA)	$\text{TiO}_2$	7 UVA lampu dipasang pada reaktor. Intensitas lampu UVS adalah $1 \text{ mW/cm}^2$	Oksidasi tert-butil alkohol dalam air dan air limbah dievaluasi menggunakan sistem $\text{TiO}_2 / \text{O}_3$ dalam gelap (ozonisasi katalitik) dan di hadapan UVA iluminasi (fotokatalitik ozonisasi) dengan cara reaktor falling film. Hasil oksidasi TBA dalam air menunjukkan penghapusan sekitar 80% dari konsentrasi awal TBA dari larutan air setelah 10 menit dan dekomposisi hampir selesai setelah 15 menit menggunakan $\text{TiO}_2$ sistem / $\text{O}_3$ / UVA. Tapi hasil yang sangat miskin diamati untuk oksidasi senyawa ini menggunakan sistem $\text{TiO}_2 / \text{O}_3$ dalam gelap	Mehrjouei dkk, 2011



N,N-dietil-metatoluamida (DEET)	WO <sub>3</sub>	Lampu 1500 W Xe	Laju degradasi DEET sangat meningkat ketika ozonasi fotokatalitik mencapai 99% removal dalam waktu kurang dari 20 menit dibandingkan dengan 60 menit yang diperlukan untuk pengobatan O <sub>3</sub> . Efek sinergis diantara ozon dan iradiasi oksigen dengan cahaya tampak. Hasilnya adalah efisiensi yang lebih tinggi pada proses gabungan.	Mena dkk, 2014
Oksalat dan asam oksalat	TiO <sub>2</sub>	Heraeus TQ 150 <i>medium-pressure mercury vapor lamp located axially</i>	Pengenalan katalis yang dipilih di UV sistem iradiasi meningkatkan tingkat mineralisasi 82 kali bila dibandingkan dengan fotolisis rapi. Oxa benar-benar dihapus dengan menggunakan ozonisasi fotokatalitik dibandingkan dengan ozonisasi sederhana dan photocatalysis.	[3]

Tabel 2 Ringkasan komponen yang terdegradasi oleh ozonasi fotokatalitik (lanjutan)

Type of Effluents	Catalyst	Source of Light	Results and Remarks	Reference
4-Nitro fenol	komersial TiO <sub>2</sub> Degussa Aeroxide P25	Radiasi lampu UVA	Efek sinergis telah diamati di Kombinasi Photocatalysis dan Ozonation yang mempromosikan generasi radikal bebas, radikal hidroksil tertentu, yang merupakan oksidan terkuat dalam air	Parrino dkk, 2015
Benzenesulfonat	TiO <sub>2</sub>	Fluks foton, sumber cahaya internal, 40W, rentangUVA	Telah menunjukkan bahwa kombinasi dari titanium dioksida berdasarkan photocatalysis heterogen dengan ozonisasi untuk degradasi oksidatif dari hasil benzenesulfonate di efek sinergis, mencapai efisiensi mineralisasi signifikan lebih tinggi daripada jumlah orang-orang dari metode individual ..	Zsilak dkk 2014

## Daftar Pustaka

- Chokshi, Nikita P. and Ruparelia, J. P. (2015). Photocatalytic Ozonation for Treatment of Wastewater. [https://www.researchgate.net/publication/301088672\\_Photocatalytic\\_Ozonation\\_for\\_Treatment\\_of\\_Wastewater](https://www.researchgate.net/publication/301088672_Photocatalytic_Ozonation_for_Treatment_of_Wastewater)
- Mehrjouei, M., Müller, S., & Möller, D. (2015). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 209–219. [https://www.researchgate.net/publication/269107578\\_A\\_review\\_on\\_photocatalytic\\_ozonation\\_used\\_for\\_the\\_treatment\\_of\\_water\\_and\\_wastewater](https://www.researchgate.net/publication/269107578_A_review_on_photocatalytic_ozonation_used_for_the_treatment_of_water_and_wastewater)
- Orge, C. a., Pereira, M. F. R., & Faria, J. L. (2015). Photocatalytic ozonation of model aqueous solutions of oxalic and oxamic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 113–119. [https://www.researchgate.net/publication/273480825\\_Photocatalytic\\_ozonation\\_of\\_model\\_aqueous\\_solutions\\_of\\_oxalic\\_and\\_oxamic\\_acids](https://www.researchgate.net/publication/273480825_Photocatalytic_ozonation_of_model_aqueous_solutions_of_oxalic_and_oxamic_acids)
- Sustainable sanitation and water management (SSWM). <http://www.sswm.info/content/ozonation>. Diakses pada 19 Oktober 2016 22.00 WIB.
- Mahmoodi, N. M. (2011). Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co- precipitation method. *Desalination*, 279(1-3), 332–337. [https://www.researchgate.net/publication/233549385\\_Photocatalytic\\_ozonation\\_of\\_dyes\\_using\\_copper\\_ferrite\\_nanoparticle\\_prepared\\_by\\_co-precipitation\\_method](https://www.researchgate.net/publication/233549385_Photocatalytic_ozonation_of_dyes_using_copper_ferrite_nanoparticle_prepared_by_co-precipitation_method)
- Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y., & Miyake, M. (2015). Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 264, 221–229. [https://www.researchgate.net/publication/276334102\\_Water\\_treatment\\_efficacy\\_of\\_various\\_metal\\_oxides](https://www.researchgate.net/publication/276334102_Water_treatment_efficacy_of_various_metal_oxides)

- [de semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation](#)
7. M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, Energy consumption of three different advanced oxidation methods for water treatment: a cost-effectiveness study, *J. Cleaner Prod.* 65 (2014) 178–183. [https://www.researchgate.net/publication/257763325\\_Energy\\_consumption\\_of\\_three\\_different\\_advanced\\_oxidation\\_methods\\_for\\_water\\_treatment\\_A\\_cost-effectiveness\\_study](https://www.researchgate.net/publication/257763325_Energy_consumption_of_three_different_advanced_oxidation_methods_for_water_treatment_A_cost-effectiveness_study)
8. E. Gilbert, Influence of ozone on the photocatalytic oxidation of organic compounds, *Ozone Sci. Eng.* 24 (2002) 75–82. [https://www.researchgate.net/publication/233249602\\_Influence\\_of\\_Ozone\\_on\\_the\\_Photocatalytic\\_Oxidation\\_of\\_Organic\\_Compounds](https://www.researchgate.net/publication/233249602_Influence_of_Ozone_on_the_Photocatalytic_Oxidation_of_Organic_Compounds)
9. Khoiruddin, K., Hakim, A. N., & Wenten, I. G. (2014). Advances in electrodeionization technology for ionic separation-A review. *Membrane Water Treatment*, 5(2), 87-108.
10. Aryanti, P. T. P., Yustiana, R., Purnama, R. E. D., & Wenten, I. G. (2015). Performance and characterization of PEG400 modified PVC ultrafiltration membrane. *Membrane Water Treatment*, 6(5) 379-392
11. Himma, N. F., Wardani, A. K., & Wenten, I. G. (2017). Preparation of Superhydrophobic Polypropylene Membrane Using Dip-Coating Method: The Effects of Solution and Process Parameters. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 184-194.
12. J. Arana, J.A. Herrera Melian, J.M. Dona Rodriguez, O. Gonzalez Diaz, A. Viera, J. Perez Pena, P.M. Marrero Sosa, V. Espino Jimenez, TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater, *Catal. Today* 76 (2002) 279–289. [https://www.researchgate.net/publication/223589526\\_TiO2-photocatalysis\\_as\\_a\\_tertiary\\_treatment\\_of\\_naturally\\_treated\\_wastewater](https://www.researchgate.net/publication/223589526_TiO2-photocatalysis_as_a_tertiary_treatment_of_naturally_treated_wastewater)
13. R.R. Giri, H. Ozaki, R. Takanami, S. Tangiguchi, Heterogeneous photocatalytic ozonation of 2,4-D in dilute aqueous solution with TiO<sub>2</sub> fiber, *Water Sci. Technol.* 58 (2008) 207–216. [https://www.researchgate.net/publication/51427360\\_Heterogeneous\\_photocatalytic\\_ozonation\\_of\\_24-D\\_in\\_dilute\\_aqueous\\_solution\\_with\\_TiO2\\_fiber](https://www.researchgate.net/publication/51427360_Heterogeneous_photocatalytic_ozonation_of_24-D_in_dilute_aqueous_solution_with_TiO2_fiber)
14. R.R. Giri, H. Ozaki, T. Ishida, R. Takanami, S. Taniguchi, Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution, *Chemosphere* 66 (2007) 1610–1617. [https://www.researchgate.net/publication/6813963\\_Synergy\\_of\\_ozonation\\_and\\_photocatalysis\\_to\\_mineralize\\_low\\_concentration\\_2\\_4-dichlorophenoxyacetic\\_acid\\_in\\_aqueous\\_solution](https://www.researchgate.net/publication/6813963_Synergy_of_ozonation_and_photocatalysis_to_mineralize_low_concentration_2_4-dichlorophenoxyacetic_acid_in_aqueous_solution)
15. J. Santiago-Morales, M.J. Gomez, S. Herrera, A.R. Fernandez-Alba, E. Garcia-Calvo, R. Rosal, Oxidative and photochemical processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater, *Water Res.* 46 (2012) 4435–4447. [https://www.researchgate.net/publication/227341678\\_Oxidative\\_and\\_photochemical\\_processes\\_for\\_the\\_removal\\_of\\_galaxolide\\_and\\_tonalide\\_from\\_wastewater](https://www.researchgate.net/publication/227341678_Oxidative_and_photochemical_processes_for_the_removal_of_galaxolide_and_tonalide_from_wastewater)
16. T. Oyama, T. Otsu, Y. Hindano, T. Koike, N. Serpone, H. Hidaka, Enhanced remediation of simulated wastewaters contaminated with 2-chlorophenol and other aquatic pollutants by TiO<sub>2</sub>-photoassisted ozonation in a sunlight-driven pilot-plant scale photoreactor, *Sol. Energy* 85 (2011) 938–944. [https://www.researchgate.net/publication/251496364\\_Enhanced\\_remediation\\_of\\_simulated\\_wastewaters\\_contaminated\\_with\\_2-chlorophenol\\_and\\_other\\_aquatic\\_pollutants\\_by\\_TiO2-photoassisted\\_ozonation\\_in\\_a\\_sunlight-driven\\_pilot-plant\\_scale\\_photoreactor](https://www.researchgate.net/publication/251496364_Enhanced_remediation_of_simulated_wastewaters_contaminated_with_2-chlorophenol_and_other_aquatic_pollutants_by_TiO2-photoassisted_ozonation_in_a_sunlight-driven_pilot-plant_scale_photoreactor)
17. U. Cernigoj, U.L. Stangar, P. Trebse, Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 229–238. [https://www.researchgate.net/publication/222541182\\_Degradation\\_of\\_neonicotinoid\\_insecticides\\_by\\_different\\_advanced\\_oxidation\\_processes\\_and\\_studying\\_the\\_effect\\_of\\_ozone\\_on\\_TiO2\\_photocatalysis](https://www.researchgate.net/publication/222541182_Degradation_of_neonicotinoid_insecticides_by_different_advanced_oxidation_processes_and_studying_the_effect_of_ozone_on_TiO2_photocatalysis)
18. L. Zou, B. Zhu, The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water, *J. Photochem. Photobiol. A* 196 (2008) 24–32. [https://www.researchgate.net/publication/229180477\\_The\\_Synergistic\\_Effect\\_of\\_Ozonation\\_and\\_Photocatalysis\\_on\\_Color\\_Removal\\_from\\_Reused\\_Water](https://www.researchgate.net/publication/229180477_The_Synergistic_Effect_of_Ozonation_and_Photocatalysis_on_Color_Removal_from_Reused_Water)
19. J.S. Hur, S.O. Oh, K.M. Lim, J.S. Jung, J.W. Kim, Y.J. Koh, Novel effects of TiO<sub>2</sub> photocatalytic ozonation on control of postharvest fungal spoilage of kiwifruit, *Postharvest Biol. Technol.* 35 (2005) 109–113. [https://www.researchgate.net/publication/229319542\\_Novel\\_effects\\_of\\_TiO2\\_photocatalytic\\_ozonation\\_on\\_control\\_of\\_postharvest\\_fungal\\_spoilage\\_of\\_kiwifruit](https://www.researchgate.net/publication/229319542_Novel_effects_of_TiO2_photocatalytic_ozonation_on_control_of_postharvest_fungal_spoilage_of_kiwifruit)
20. M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, Design and characterization of a multiphase annular falling-film reactor for water treatment, *J. Environ. Manage.* 120 (2013) 68–74. [https://www.researchgate.net/publication/236059703\\_Design\\_and\\_characterization\\_of\\_a\\_multi-phase\\_falling-film\\_reactor\\_for\\_water\\_treatment](https://www.researchgate.net/publication/236059703_Design_and_characterization_of_a_multi-phase_falling-film_reactor_for_water_treatment)



- phase\_annular\_falling-film\_reactor\_for\_water\_treatment
21. M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, Decomposition kinetics of MTBE, ETBE and, TAAE in water and wastewater using catalytic and photocatalytic ozonation, *J. Mol. Catal. A* 386 (2014) 61–68. [https://www.researchgate.net/publication/260803892\\_Decomposition\\_kinetics\\_of\\_MTBE\\_ETBE\\_and\\_TAAE\\_in\\_water\\_and\\_wastewater\\_using\\_catalytic\\_and\\_photocatalytic\\_ozonation](https://www.researchgate.net/publication/260803892_Decomposition_kinetics_of_MTBE_ETBE_and_TAAE_in_water_and_wastewater_using_catalytic_and_photocatalytic_ozonation)
  22. Rey, D.H. Quinones, P.M. Alvarez, F.J. Beltran, P.K. Plucinski, Simulated solarlight assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon, *Appl. Catal. B* 111–112 (2012) 246–253
  23. Wardani, A. K., Hakim, A. N., Khoiruddin & Wenten, I. G. (2017). Combined ultrafiltration-electrodeionization technique for production of high purity water. *Water Science and Technology*, 75(12): 2891–2899.
  24. Wenten, I. G., Khoiruddin, K., Hakim, A. N., & Himma, N. F. (2017). The Bubble Gas Transport Method. *Membrane Characterization*, 199.
  25. Aryanti, P. T. P., Sianipar, M., Zunita, M., & Wenten, I. G. (2017). Modified membrane with antibacterial properties. *Membrane Water Treatment*, 8(5), 463–481
  26. M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, Removal of fuel oxygenates from water using advanced oxidation technologies by means of falling film reactor, *J. Chem. Eng.* 211–212 (2012) 353–359.
  27. A.Ö. Yildirim, S. Gül, O. Eren, E. Kusvuran, A comparative study of ozonation, homogenous catalytic ozonation and photocatalytic ozonation for C.I. Reactive Red 194 azo dye degradation, *Clean: Soil, Air, Water* 39 (2011) 795–805.
  28. W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub>-induced photocatalysis of chlorinated aniline, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 86–91.
  29. E.M. Rodriguez, G. Fernandez, P.M. Alvarez, F.J. Beltran, TiO<sub>2</sub> and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water, *Water Res.* 46 (2012) 152–166.
  30. M. Addamo, V. Augugliaro, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> by photocatalysis and ozonation, *Catal. Today* 107–108 (2005) 612–618.
  31. L. Li, W. Zhu, P. Zhang, Z. Chen, W. Han, Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO<sub>2</sub> thin films supported on Al sheet, *Water Res.* 37 (2003) 3646–3651. [https://www.researchgate.net/publication/10657266\\_Photocatalytic\\_Oxidation\\_and\\_Ozonation\\_of\\_Catechol\\_over\\_Carbon-black-modified\\_Nano-TiO2\\_Thin\\_Films\\_Supported\\_on\\_Al\\_Sheet](https://www.researchgate.net/publication/10657266_Photocatalytic_Oxidation_and_Ozonation_of_Catechol_over_Carbon-black-modified_Nano-TiO2_Thin_Films_Supported_on_Al_Sheet)
  32. M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, Degradation of oxalic acid in a photocatalytic ozonation system by means of Pilkington Active™ glass, *J. Photochem. Photobiol. A* 217 (2011) 417–424. [https://www.researchgate.net/publication/237007294\\_Degradation\\_of\\_oxalic\\_acid\\_in\\_a\\_photocatalytic\\_ozonation\\_system\\_by\\_means\\_of\\_Pilkington\\_ActiveTM\\_glass](https://www.researchgate.net/publication/237007294_Degradation_of_oxalic_acid_in_a_photocatalytic_ozonation_system_by_means_of_Pilkington_ActiveTM_glass)
  33. Y. Zhang, J. Lu, X. Wang, Q. Xin, Y. Cong, Q. Wang, C. Li, Phenol degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalysts combined with different pulsed discharge systems, *J. Colloid Interface Sci.* 409 (2013) 104–111. [https://www.researchgate.net/publication/256188454\\_Phenol\\_degradation\\_by\\_TiO2\\_photocatalysts\\_combined\\_with\\_different\\_pulsed\\_discharge\\_systems](https://www.researchgate.net/publication/256188454_Phenol_degradation_by_TiO2_photocatalysts_combined_with_different_pulsed_discharge_systems)
  34. Y.S. Mok, J.O. Jo, J.C. Whitehead, Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 56–64. [https://www.researchgate.net/publication/223935662\\_Degradation\\_of\\_an\\_azo\\_dye\\_Orange\\_II\\_using\\_a\\_gas\\_phase\\_dielectric\\_barrier\\_discharge\\_reactor\\_submerged\\_in\\_water](https://www.researchgate.net/publication/223935662_Degradation_of_an_azo_dye_Orange_II_using_a_gas_phase_dielectric_barrier_discharge_reactor_submerged_in_water)
  35. P. Lukes, M. Clupek, P. Sunka, F. Peterka, T. Sano, N. Negishi, S. Matsuzawa, K. Takeuchi, Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Res. Chem. Intermed.* 31 (2005) 285–294. [https://www.researchgate.net/publication/244030650\\_Degradation\\_of\\_phenol\\_by\\_underwater\\_pulsed\\_corona\\_discharge\\_in\\_combination\\_with\\_TiO2\\_photocatalysis](https://www.researchgate.net/publication/244030650_Degradation_of_phenol_by_underwater_pulsed_corona_discharge_in_combination_with_TiO2_photocatalysis)
  36. Agustina, T. E., Ang, H. M., & Vareek, V. K. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(4), 264–273. [https://www.researchgate.net/publication/223223276\\_A\\_Review\\_of\\_Synergistic\\_Effect\\_of\\_Photocatalysis\\_and\\_Ozonation\\_on\\_Wastewater\\_Treatment](https://www.researchgate.net/publication/223223276_A_Review_of_Synergistic_Effect_of_Photocatalysis_and_Ozonation_on_Wastewater_Treatment)
  37. Mahmoodi, N. M. (2011). Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method. *Desalination*, 279(1-3), 332–337. [https://www.researchgate.net/publication/233549385\\_Photocatalytic\\_ozonation\\_of\\_dyes\\_using\\_copper\\_ferrite\\_nanoparticle\\_prepared\\_by\\_co-precipitation\\_method](https://www.researchgate.net/publication/233549385_Photocatalytic_ozonation_of_dyes_using_copper_ferrite_nanoparticle_prepared_by_co-precipitation_method)
  38. Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y., & Miyake, M. (2015). Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. *Chemical*

- Engineering Journal*, 264, 221–229.  
[https://www.researchgate.net/publication/276334102\\_Water\\_treatment\\_efficacy\\_of\\_various\\_metal\\_oxide\\_semiconductors\\_for\\_photocatalytic\\_ozonation\\_under\\_UV\\_and\\_visible\\_light\\_irradiation](https://www.researchgate.net/publication/276334102_Water_treatment_efficacy_of_various_metal_oxide_semiconductors_for_photocatalytic_ozonation_under_UV_and_visible_light_irradiation)
40. Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y., & Miyake, M. (2011). Investigation of photocatalytic ozonation treatment of water over WO<sub>3</sub> under visible light irradiation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(11), 822–827.  
[https://www.researchgate.net/publication/275616679\\_Investigation\\_of\\_photocatalytic\\_ozonation\\_treatment\\_of\\_water\\_over\\_WO3\\_under\\_visible\\_light\\_irradiation](https://www.researchgate.net/publication/275616679_Investigation_of_photocatalytic_ozonation_treatment_of_water_over_WO3_under_visible_light_irradiation)
  42. Mehrjouei, M., Müller, S., & Möller, D. (2014). Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: Kinetic and cost-effectiveness study. *Chemical Engineering Journal*, 248, 184–190.
  43. [https://www.researchgate.net/publication/261373723\\_Catalytic\\_and\\_photocatalytic\\_ozonation\\_of\\_tert-butyl\\_alcohol\\_in\\_water\\_by\\_means\\_of\\_falling\\_film\\_reactor\\_Kinetic\\_and\\_cost-effectiveness\\_study](https://www.researchgate.net/publication/261373723_Catalytic_and_photocatalytic_ozonation_of_tert-butyl_alcohol_in_water_by_means_of_falling_film_reactor_Kinetic_and_cost-effectiveness_study)
  44. Mena, E., Rey, a., Contreras, S., & Beltrán, F. J. (2014). Visible light photocatalytic ozonation of DEET in the presence of different forms of WO<sub>3</sub>. *Catalysis Today*, 252, 100–106.  
[https://www.researchgate.net/publication/277339068\\_Visible\\_light\\_photocatalytic\\_ozonation\\_of\\_DEET\\_in\\_the\\_presence\\_of\\_different\\_forms\\_of\\_WO3](https://www.researchgate.net/publication/277339068_Visible_light_photocatalytic_ozonation_of_DEET_in_the_presence_of_different_forms_of_WO3)
  45. Parrino, F., Camera-Roda, G., Loddo, V., Augugliaro, V., & Palmisano, L. (2015). Photocatalytic ozonation: Maximization of the reaction rate and control of undesired by-products. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 37–43.  
[https://www.researchgate.net/publication/280957523\\_Photocatalytic\\_ozonation\\_Maximization\\_of\\_the\\_reaction\\_rate\\_and\\_control\\_of\\_undesired\\_by-products](https://www.researchgate.net/publication/280957523_Photocatalytic_ozonation_Maximization_of_the_reaction_rate_and_control_of_undesired_by-products)
  46. Zsilák, Z., Szabó-Bárdos, E., Fónagy, O., Horváth, O., Horváth, K., & Hajós, P. (2014). Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation. *Catalysis Today*, 230, 55–60.  
[https://www.researchgate.net/publication/261290211\\_Degradation\\_of\\_benzenesulfonate\\_by\\_heterogeneous\\_photocatalysis\\_combined\\_with\\_ozonation](https://www.researchgate.net/publication/261290211_Degradation_of_benzenesulfonate_by_heterogeneous_photocatalysis_combined_with_ozonation)